

마그네슘의 금속염 환원에 의한 초미립 탄화티탄 분말 합성거동

이동원 · 백진호 · 김병기
한국기계연구원 재료연구부
나노분말재료그룹

Synthesis and kinetic of ultrafine titanium carbide particles by Mg-thermal reduction of liquid metal chlorides

Dong-Won Lee, Jin-Ho Baek and Byoung-Kee Kim

Nano Powder Metallurgy Group, Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Materials
(KIMM) 66, Sangnam, Changwon, Kyungnam, Korea

(Received 14 July 2004 ; Accepted form 10 August 2004)

Abstract Ultrafine titanium carbide particles were synthesized by the reaction of liquid-magnesium and vaporized $TiCl_4 + C_xCl_4$ ($x = 1$ and 2) solution. Fine titanium carbide particles with about 50 nm were successfully produced by combining Ti and C atoms released by chloride reduction of magnesium, and vacuum was then used to remove the residual phases of $MgCl_2$ and excess Mg. Small amounts of impurities such as O, Fe, Mg and Cl were detected in the product, but such problem can be solved by more precise process control. The lattice parameter of the product was 0.43267 nm, near the standard value. With respect to the reaction kinetics, the activation energy for the reactions of $TiCl_4 + C_2Cl_4$ and Mg was found to 69 kJ/mole, which was about half value against the use of $TiCl_4 + CCl_4$, and such higher reactivity of the former contributed to increase the stoichiometry until the level of $TiC_{0.96}$ and decrease the free carbon content below 0.3 wt.%.

Key words :

1. 서 론

탄화티탄(Titanium Carbide, TiC)분말은 각종 내마모 초경 및 서어멧 공구 용 원료 분말로 널리 사용되고 있으며[1,2], 초기 원료분말의 입자 미세도는 최종 공구 제품의 요구 특성인 경도 및 인성에 큰 영향을 미치므로, 미세한 고청정 원료 분말의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

종래의 TiC 분말 제조 방법으로 환원침탄법(Carbothermal reduction), 자전반응소결법(SHS), 졸-겔법(Sol-Gel process) 및 가스반응법(Gas-phase reaction) 등이 개발되어 왔으나[3~6], 이러한 공정들은, 1) 반응 온도가 약 1800°C~2200°C로 극히 높은 점, 2) 분말합성 시 심하게 응집되거나 벌크 형태로

제조되어 산업에서 필요한 미분으로 사용되기 위해 장기간의 후속 밀링이 필요한 점, 3) TiC_xO_y 의 비화학적 형태로 자주 제조되는 점, 및 4) 생산 속도가 낮은 점 등의 단점을 가지고 있다. 국내의 경우, 환원침탄법으로 제조 후 분쇄한 1마이크론 크기의 분말이 전량 수입 상용되고 있다.

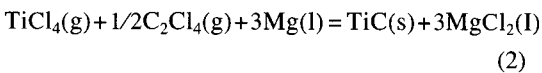
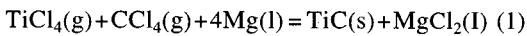
한편, 최근 더욱 경제적이고 에너지절약형이면서, 수십 nm 크기의 초미립 TiC 입자를 합성할 수 있는 새로운 공정(마그네슘 열환원 공정)이 최근 보고된 바 있다[7,8]. 또한 이 공정은 기존의 스폰지 티탄 공정을 개량한 것이므로 대량 생산 성격을 갖는 특징이 있다. 이 공정의 기본적인 개념은, $TiCl_4 + CCl_4$ 혼합 용액을 액상 마그네슘으로 환원하여 방출된 Ti와 C원자들의 결합에 의해 약 50 nm 크기의 초미립

TiC 분말 입자를 형성시키는 기술이다. 여기서, 본 연구에서는 CCl_4 대신 C_2Cl_4 로의 대체를 고려하였다. 즉 C_2Cl_4 를 사용할 경우, 1) C_2Cl_4 의 기화 점은 395K로서 $TiCl_4$ 의 기화점(409K)과 유사하여 ($T_{BPCCl_4} = 350K$) 액상 마그네슘 온도 영역에서 동시 기화 및 환원이 가능하여, Ti와 C가 더욱 효과적으로 결합할 수 있으며, 2) 단일 분자 당 2개의 탄소 원자가 함유되어 있으므로 원료재료 절감 등의 장점을 가진다.

따라서 본 연구에서는 $TiCl_4+CCl_4$ 와 $TiCl_4+C_2Cl_4$ 두 종류의 혼합염화물을 사용하여 TiC 분말 입자의 합성을 시도하였으며, 반응 온도에 따른 합성물의 미세조직, 유리 및 결합탄소량 등의 특성과 반응 Kinetic을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

연강으로 제조한 원통형 챔버에 액상 마그네슘을 아르곤 분위기 하에서 용융시키고, 이 챔버 안으로 $TiCl_4$ (OTT-O, Russia-AVISMA 99.99%)와 C_xCl_x (TVS, Russia-AVISMA 99.96%, $x=1,2$)의 혼합 용액을 주입하였으며, 이때 챔버 내에서 발생하는 합성 반응식은 다음과 같다.



C_xCl_x ($x=1,2$)는 $TiCl_4$ 보다 휘발성이 크고, 화학적으로 불안정하므로, 화학양론의 TiC 합성을 위해서, $TiCl_4$ 1 몰에 1.05 몰의 CCl_4 그리고 0.525 몰의 C_2Cl_4 를 각각 혼합하였다. 1 몰(60 g)의 TiC를 제조하기 위한 환원제 Mg은 3 몰 그리고 4 몰(73 g 혹은 97 g) 이 각 반응에서 필요하지만, 불충분한 환원이 발생할 경우 $TiCl_3$ 및 $TiCl_2$ 와 같은 불순 고체상이 형성될 가능성이 크므로, 완벽한 환원을 유도하기 위해 충분한 양(330 g)의 Mg을 준비하였다. 반응온도는 1173K에서부터 1373K의 범위 내에서 변화시켰으며, 반응용액을 0.3 g/sec의 일정 공급속도로 주입하였다. 반응 후 합성물과 함께 혼재하는 Mg 및 $MgCl_2$ 부산물의 경우, 1173K에서 10^{-3} torr (1.333×10^{-3} kPa)

의 압력으로 3 시간 진공 처리하여 제거하였다. 상이한 용액의 사용에 따른 TiC 형성에 대한 반응 활성화에너지(Activation Energy)의 계산을 위해, 몇몇의 다른 반응 온도에서 5 ml의 용액을 각각 공급하여 발열 반응에 의해 챔버의 온도가 최대 까지 도달하는데 걸리는 시간을 측정하였다.

다공성 형태를 지닌 합성물을 막자사발을 사용하여 약하게 분쇄화 한 후, 50%HF+50%HNO₃ 용액에 녹여 필터링 법으로 유리탄소를 추출한 다음, 원소성분분석기(AH-7529)로 추출된 유리탄소량을 측정하였다. 결합탄소량은 총 탄소량과 유리탄소량의 차이로 구하였으며, SEM (XITACHI-S4200)을 이용하여 미세조직을 관찰하였고 X-Ray 회절패턴(RIKAKU-R2000)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

1273K 부근의 Mg 용액에 저 기화점을 가지는 $TiCl_4$ 와 C_xCl_x 혼합용액을 주입하면, 이들은 챔버 내에서 급격히 기화되어 발생한 가스들이 액상 Mg 표면에서 환원된다(Fig. 1). 환원 반응은 1173K~1373K 온도 범위에서 모두 가능하지만, 대표적으로 중간 온도인 1300K에서의 자유에너지, ΔG^0_{1300K} 를 다음과 같이 구하였다.

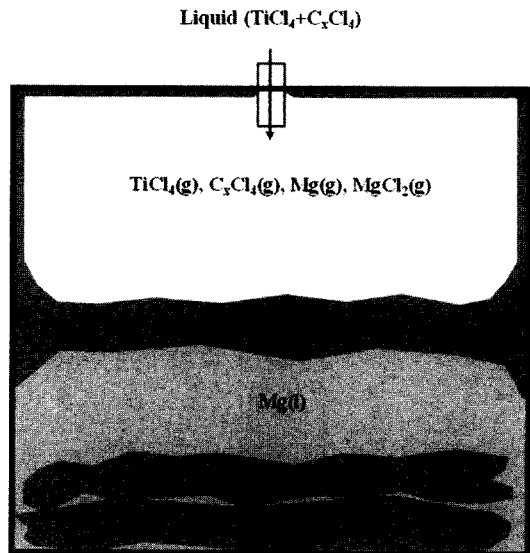
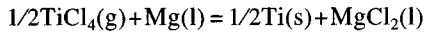
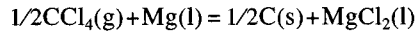


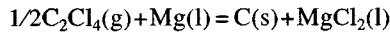
Fig. 1. Synthesis form of titanium carbide by Mg-thermal reduction process.



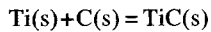
$$:\Delta G_{1300\text{k}}^{\circ} = -148\text{kJ/mol} \quad (3)$$



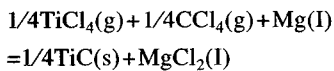
$$:\Delta G_{1300\text{k}}^{\circ} = -483\text{kJ/mol} \quad (4)$$



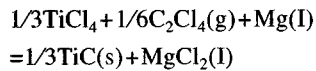
$$:\Delta G_{1300\text{k}}^{\circ} = -499\text{kJ/mol} \quad (5)$$



$$:\Delta G_{1300\text{k}}^{\circ} = -175\text{kJ/mol} \quad (6)$$



$$:\Delta G_{1300\text{k}}^{\circ} = -314\text{kJ/mol} \quad (7)$$



$$:\Delta G_{1300\text{k}}^{\circ} = -265\text{kJ/mol} \quad (8)$$

TiC는 액상 Mg 표면에서 큰 열역학적 구동력에 의해 격렬하게 합성된다. 즉 액상 Mg 표면에서 환원된 Ti와 C원자들은 발열반응에 의해 격렬히 반응하여 다공성 sponge film 형태의 TiC를 형성하게 된다. 2차 부산물인 액상 MgCl₂는 액상 Mg과의 비중차이 때문에 거의 대부분 반응용기 바닥에 가라앉으며 일부는 다공성 TiC 합성물 기공 사이에 존재한다. 한편 sponge film 아래에 위치한 액상 Mg는 모세관 효과에 의해 스폰지 합성물을 충분히 적실 수 있어 합성물 표면부에서 지속적인 환원 반응이 가능하게 된다. 이로 인해 액상 Mg 표면에서 합성물의 두께가 충분히 두꺼워지면 최종적으로 바닥으로 가라앉게 된다. 환원반응 종료 후 진공 추출에 의해 잔류 Mg과 MgCl₂를 모두 제거한 후에 관찰된 반응기 안 외관을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보여 지듯이 기화된 Mg과 TiCl₄+C_xCl₄ 가스 간의 반응에 의해

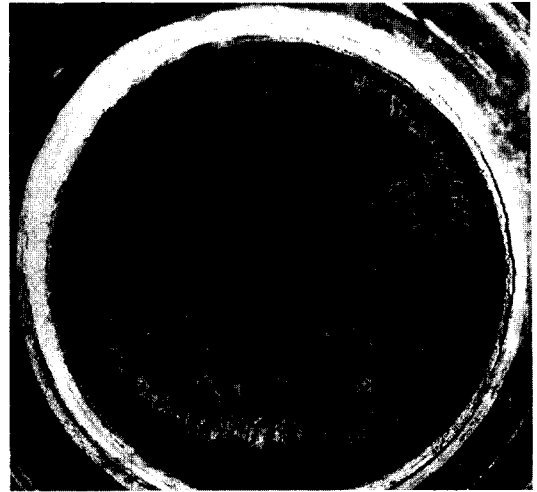


Fig. 2. Appearance of product after opening the cap of reactor.

중량 비로 약 30% 가량의 TiC가 반응용기 뚜껑 부분에 형성되며, 나머지 대부분의 합성물은 용기 바닥에 위치함을 알 수 있다. 이러한 현상은 스폰지 티탄 제조 공정에서도 자주 나타나는 현상이며, 대형 반응로 사용의 경우 용기 바닥에 형성되는 블록의 중량비는 보통 97% 이상이다. 본 연구에서는 용기 바닥의 정상 블록에서만 특성평가를 수행하였다.

반응온도 및 사용 용액의 종류에 따라 형성된 TiC 합성물에서 측정된 유리 및 결합탄소의 함량을 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도가 높을수록 환원된 C와 Ti

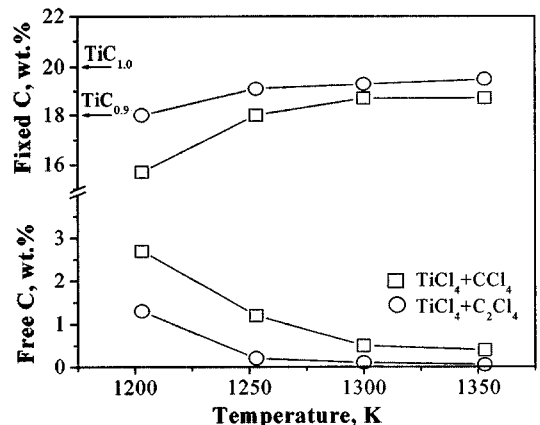


Fig. 3. Fixed and free carbon contents in titanium carbide produced with different reaction temperatures.

원자들이 더욱 효과적으로 결합하여 유리탄소량이 감소되었음을 알 수 있다. 한편 C₂Cl₄를 사용할 경우, CCl₄ 사용의 경우 대비 결합탄소량이 더욱 높고 약 1250K 이상의 반응온도에서 0.3 wt% 이하의 극히 적은 유리 탄소 함량을 가지는 TiC_{0.96} 형태의 양질의 TiC가 형성된다는 것을 알 수 있다.

여기서 생성물 TiC_x의 화학양론에 미치는 용액 종류의 영향은 TiCl₄, CCl₄ 및 C₂Cl₄의 단일 용액의 물리적 특성 그리고 이들을 구성하는 혼합 용액의 화학적 성질 차이에 초점을 두고 이해할 수 있다. 첫째 원인은 TiCl₄+CCl₄와 TiCl₄+C₂Cl₄ 용액을 구성하는 개별 염화물의 기화점 차이이다. 즉 TiCl₄(409K)와 C₂Cl₄(395K)의 끓는점은 유사하므로, 이들은 거의 동시에 기화 가능하다. 따라서 TiCl₄+C₂Cl₄ 용액을 사용할 경우 TiCl₄+CCl₄ 보다, 더욱 효과적인 Ti와 C의 동시 방출이 가능하므로 화학양론을 높이는데 유리하다고 예측할 수 있다. 또 다른 이유로는 혼합용액의 특성이다. TiCl₄와 CCl₄는 모두 tetrahedral molecule 구조로써 그 혼합 용액은 이상용액 거동을 가진다. 반면 TiCl₄와 C₂Cl₄ 혼합용액의 경우 혼합시, 무색에서 노랑색으로의 색상변화와 함께 발열반응(약 333K 까지 발열됨)을 일으킴이 실험적으로 밝혀졌다. 즉 초기 혼합용액 준비 시 용액 내에서 소정의 원자 혹은 분자 간 화학적 친화력이 작용하였음을 시사한다. 즉 이는 Ti, C 및 Cl 이온 간의 결합력을 고려할 때, 용액 내에서 Ti와 C간의 결합 상태가 형성되었을 가능성이 크다. 따라서 이러한 Ti-C 결합 형 용액이 Mg에 환원될 경우, 더욱 화학양론을 가지는 TiC의형성에 더욱 유리하다고 사료할 수 있다.

합성물에 대한 화학성분 분석결과를 기존의 수입

상용분말의 경우와 비교하여 표 1에 나타내었다. 분석된 미량의 산소는 진공추출 과정에서 외부의 공기가 챔버내로 일부 유입했기 때문으로 사료된다. 이러한 산소는 합성물과 함께 TiC_xO_y, MgO, Fe_xO_y와 같은 금속 산화물을 형성할 가능성이 크며, 이는 진공 추출 시 제거되지 않는다. 또한 Fe의 경우 용기 내벽에서 액상 Mg으로 확산되어 출현한 것이다. 따라서 양질의 챔버 용기(예: 티타늄)의 사용과 면밀한 진공 추출 공정 제어를 통해 불순물 함량을 최소화할 수 있을 것으로 판단된다. 표 1에서 보면 합성된 TiC 경우 약 98%의 순도를 나타내고 있으며, 기존의 수입 상용 분말과 대등한 수준이다. 그러나 수입 상용분말의 경우 주로 합성 후 분쇄공정으로 제조되고 있는 관계로 입자 크기가 수 마이크로 수준인데 반해, 합성된 TiC 분말입자의 경우 100 nm 이하 (Fig. 7 참조)로써 지극히 미세한 장점으로 가지므로, 공구 부품으로의 응용가치가 높을 것으로 사료된다.

용액 종류에 따른 환원 시 반응운동학적 거동(kinetic)은 TiC 형성에 대한 활성화에너지(activation energy, E_a)의 차이로 비교 가능하다. 여기서 E_a는 주어진 몇 가지의 반응온도에서 진행되는 각각의 반응 소요시간(반응속도)을 구함으로써 가능하며, 이는 식 9와 같이 표현할 수 있다.

$$\ln(t_1/t_2) = E_a/R(1/T_1 - 1/T_2) \tag{9}$$

여기서 R은 기체상수(8.314 J/mole · K), T는 반응 시작온도, t는 반응온도가 최고로 도달하는데 걸리는 시간이다. 여기서 1/T에 따른 ln(t)의 변화를 Fig. 4에 나타내었고, 선의 기울기를 이용하여 계산된 활성화

Table 1. Chemical compositions of produced TiC powders compared with several commercial powders.

Composition	Kennametal Inc.	Metalwerke Plansee	Metro Cutanit Eng.	Ti-alloy Mfg. Co.	Norton Co.	HC-ST	Produced
C(fixed)	19.4	19.0	19.0	19.1	16.8	19.0	19.7
C(free)	0.21	0.73	0.54	0.20	0.45	0.4	0.20
O	0.10	0.09	0.16	0.57	1.93	0.6	0.71
N	0.15	0.97	0.67	0.45	0.86	-	-
Fe	0.06	0.13	0.11	0.22	1.54	-	0.32
Mo	-	0.19	-	-	-	-	-
W	-	0.12	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	0.41
Cl	-	-	-	-	-	-	0.18

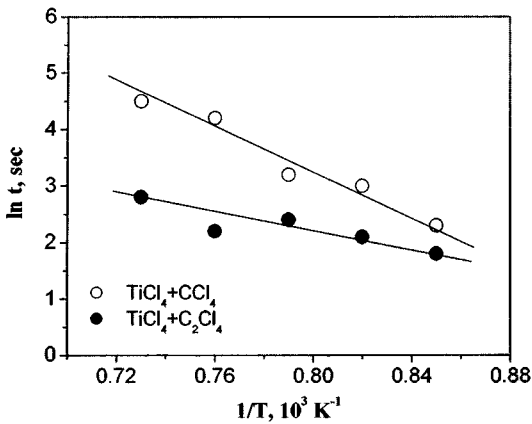


Fig. 4. The times of exothermic duration via various reaction temperatures for calculating activation energies.

화에너지는 $\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ 와 $\text{TiCl}_4 + \text{CCl}_4$ 에 대해 각각 69 kJ/mole과 148 kJ/mole로 나타났다. 이 결과로부터 $\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ 용액의 사용 시, 대략 2배 가량 반응속도가 빠르다는 것을 알 수 있고, 이러한 빠른 반응속도는 반응에 참여하는 C 원자가 Ti 원자와 매우 근접하였기 때문으로 생각할 수 있는데, 이러한 논리는 앞서 고찰한 두 종류 용액의 특성 차이 경향과 정성적으로 일치한다.

1273K에서 생성된 시료의 X선 회절 분석 결과로부터 탄화티탄 단일상이 잘 합성되었음을 알 수 있었다(Fig. 5). 한편 합성된 탄화티탄의 격자상수[9]를 정밀 측정 한 결과, $\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ 용액으로부터 생성되는 분말의 격자상수는 표준값(0.3274 nm)보다 약간 낮은 0.43267 nm로 측정되었으며, 그 원인은 미량

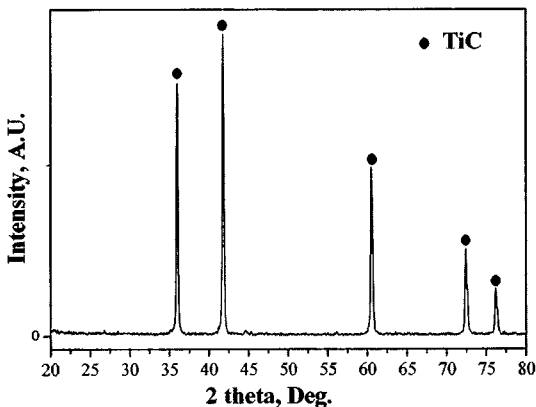


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of produced titanium carbide.

잔존하는 TiC_xO_y 의 형성 때문으로 사료된다.

합성물을 막자사발에서 약하게 분쇄 후 관찰한 SEM 조직을 Fig. 6에 나타내었다. 몇몇 분쇄되지 않은 조대 입자들을 관찰할 수 있으나, EPMA를 통한 점성분 분석(micro-spot analysis) 결과로부터 모든 영역에서 균일한 화학조성을 가지고 있음이 확인되었다. Fig. 7에는 각 용액으로부터 제조된 합성물의 고배율 미세조직을 나타내었다. 약 50 nm 정도의 크기를 가지는 매우 미세한 입자들이 응집되어 있음을 알 수 있으며, 특히 $\text{TiCl}_4 + \text{CCl}_4$ 용액으로부터의 합성물 경우 상대적으로 심하게 응집된 Pre-sintered 상태를 보여주고 있다. 이러한 응집성 경향은 표면에너지의 차이에 기인하는 것으로 판단되었다. 정확한 화학양론 적으로 볼 때, 탄소 원자는 면심입방(face-centered cubic) 구조를 가진 티타늄 카바이드 결정 내의 8면체 자리에 모두 위치하여야 한다. 즉, $\text{TiCl}_4 + \text{CCl}_4$ 용액으로부터의 합성물의 화학양론이 저조했던 관계로, 합성물 입자 표면부에서 깨진 원자간 결합수의 증가로 표면에너지의 향상을 유발시켜, Fig. 7의 a)와 같이 심하게 응집된 상태를 유발한 것으로 사료된다. 따라서 C_2Cl_4 사용으로 제조된 무응집형 합성물의 경우, 공구 제조를 위해 WC/Co 와 혼합시 더욱 효과적으로 분쇄됨과 동시에 균일한 혼합에 유리함을 알 수 있다.

4. 결 론

화학양론에 근접한 양질의 초미립 탄화티탄 분말

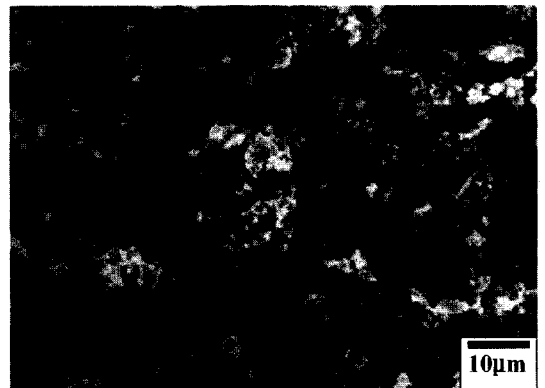


Fig. 6. SEM microstructure of readily crushed titanium carbide.

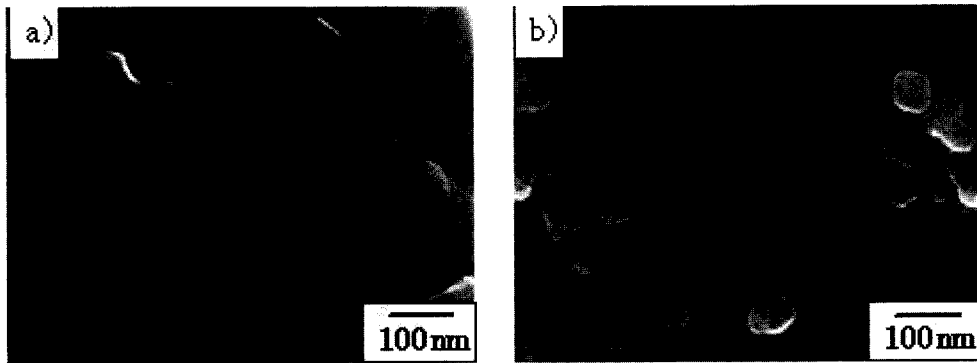


Fig. 7. SEM microstructures of nanostructured titanium carbides synthesized from a) $TiCl_4 + CCl_4$ and b) $TiCl_4 + C_2Cl_4$ solution.

을 마그네슘 환원법으로 합성하는데 성공하였다. $TiCl_4 + C_2Cl_4$ 를 초기원료로 사용할 경우, $TiCl_4 + CCl_4$ 대비 운동학적으로 더욱 효과적이고 빠른 반응에 의해 상대적으로 높은 화학양론을 가지는 무응집형 탄화티탄분말을 얻을 수 있었으며, 약 1250K 이상의 합성 온도에서 $TiC_{0.96}$ 형 분말이 합성되었고 이때 유리탄소량은 약 0.3 wt.% 이었다. 합성물의 격자 상수는 0.43267 nm로 나타났고 이때 입자크기는 약 50 nm 이었다. 본 공정의 주요 장점은 1) 종래 상용 공정인 환원침탄 공정 대비 반응온도가 1273K 이하로 상당히 낮은 점, 2) 이미 널리 상업화된 다공성 티타늄 생산 공정을 일부 개량하여 더욱 고 부가가치적이고 나노구조를 가지는 TiC 분말을 합성할 수 있는 점, 3) $TiCl_4$ 대신에 각종 다른 금속 염화물 용액을 사용하여 다양한 고용점 화합물(예; TaC, VC, B_4C 등)의 합성이 가능한 점 등을 들 수 있다.

Reference

1. N. Durlu: J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 2415.
2. Goetzel C. G.: "Cemets(ASM Handbook)", American Society for Metals, Vol. **7(7)**, O. H., USA (1993) 799.
3. H. Preiss, L.M. Berger and D. Schultze: J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 195.
4. N. J. Welham and D. J. Llewellyn: J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 2833.
5. Alexandre Maitre, Daniel Tetard and Pierre Lefort: J. Euro. Ceram. Soc., **20** (2000) 15.
6. R. M. Ren, Z. G. Yang and L. L. Shaw: Scrip. Mater., **38** (1998) 735.
7. D. W. Lee and B. K. Kim: Scrip. Mater., **48** (2003) 1513.
8. D. W. Lee, S. V. Alexandrovskii, J. H. Bae, B. K. Kim: J. Kor. Powd. Metall. Inst., **10(6)** (2003) 390.
9. T. Halander and O. Tolochko: J. Phas. Equil., **20(1)** (1999) 57.